

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/008466

International filing date: 27 April 2005 (27.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-131612
Filing date: 27 April 2004 (27.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 04 August 2005 (04.08.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 4 月 2 7 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 3 1 6 1 2

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 1 3 1 6 1 2
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): トヨタ自動車株式会社

2 0 0 5 年 7 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	1043566
【提出日】	平成16年 4月27日
【あて先】	特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】	B01D 53/94
【発明者】	
【住所又は居所】	愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
【氏名】	三浦 真秀
【特許出願人】	
【識別番号】	000003207
【氏名又は名称】	トヨタ自動車株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100099759
【弁理士】	
【氏名又は名称】	青木 篤
【電話番号】	03-5470-1900
【選任した代理人】	
【識別番号】	100092624
【弁理士】	
【氏名又は名称】	鶴田 準一
【選任した代理人】	
【識別番号】	100102819
【弁理士】	
【氏名又は名称】	島田 哲郎
【選任した代理人】	
【識別番号】	100123593
【弁理士】	
【氏名又は名称】	関根 宣夫
【選任した代理人】	
【識別番号】	100082898
【弁理士】	
【氏名又は名称】	西山 雅也
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	008268
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	0306635

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

金属酸化物粒子にロジウムが担持されてなる排ガス浄化触媒であって、前記金属酸化物粒子がセリアを比較的多く含む中心部とジルコニアを比較的多く含む外皮部とを有する、排ガス浄化触媒。

【請求項 2】

前記中心部と前記外皮部とがそれぞれ複数の一次粒子からなる、請求項 1 に記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 3】

前記金属酸化物粒子中のセリウムとジルコニウムの全モル数に基づいて、セリウムのモル分率が 35 mol % ～ 50 mol % である、請求項 1 又は 2 に記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 4】

前記金属酸化物粒子中の金属の全モル数に基づいて、セリウムとジルコニウムのモル分率が合計で少なくとも 85 mol % である、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 5】

前記金属酸化物粒子が 10 μ m 未満の平均粒子径を有する、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 6】

セリアを比較的多く含む前記中心部に、アルカリ土類金属及び希土類からなる群より選択される少なくとも 1 種の元素が添加されている、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 7】

ジルコニアを比較的多く含む前記外皮部に、アルカリ土類金属及び希土類からなる群より選択される少なくとも 1 種の元素が添加されている、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 8】

それぞれ異なる等電点を有するセリアのコロイド粒子とジルコニアのコロイド粒子とを少なくとも含有するゾルを提供し、

前記ゾルの pH を、前記ジルコニアのコロイド粒子の等電点よりも前記セリアのコロイド粒子の等電点に近づけて、前記セリアのコロイド粒子を凝集させ、

前記ゾルの pH を、前記セリアのコロイド粒子の等電点よりも前記ジルコニアのコロイド粒子の等電点に近づけて、凝集した前記セリアのコロイド粒子の周囲に、前記ジルコニアのコロイド粒子を凝集させ、

得られた凝集物を乾燥及び焼成して、セリアを比較的多く含む中心部とジルコニアを比較的多く含む外皮部とを有する金属酸化物粒子を得、そして

得られた前記金属酸化物粒子にロジウムを担持させること、を含む、排ガス浄化触媒の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排ガス浄化触媒及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、排ガス浄化触媒及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車エンジン等の内燃機関からの排ガス中には、窒素酸化物 (NO_x)、一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC) 等が含まれるが、これらの物質は、 CO 及び HC を酸化すると同時に、 NO_x を還元できる排ガス浄化触媒によって除去できる。排ガス浄化触媒の代表的なものとしては、白金 (Pt)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd) 等の貴金属をγ-アルミナ等の多孔質金属酸化物担体に担持させた三元触媒などが知られている。

【0003】

この金属酸化物担体は様々な材料で作ることができるが、従来は高表面積を得るためにアルミナ (Al_2O_3) を使用することが一般的であった。しかしながら近年では、担体の化学的性質を利用して排ガスの浄化を促進するために、セリア (CeO_2)、ジルコニア (ZrO_2)、チタン (TiO_2) などの様々な他の材料を、アルミナと組み合わせる又は組み合わせないで、使用することも提案されている。

【0004】

例えば、排ガス中の酸素濃度の変動を吸収して三元触媒の排ガス浄化能力を高めるために、排ガス中の酸素濃度が高いときに酸素を吸蔵し、排ガス中の酸素濃度が低いときに酸素を放出する酸素吸蔵能 (OSC 能) を有する材料を、排ガス浄化触媒のための担体として用いることが行われている。 OSC 能を有する材料として代表的なものはセリアである。

【0005】

三元触媒の作用によって CO 及び HC の酸化と、 NO_x の還元とが効率的に進行するためには、内燃機関の空燃比が理論空燃比 (ストイキ) であることが必要であるので、排ガス中の酸素濃度の変動を吸収して理論空燃比付近の酸素濃度を維持することは、三元触媒が排ガス浄化能力を発揮するために好ましい。更に近年の研究によれば、セリアは OSC 能を有するだけでなく、その上に担持される貴金属、特に白金との親和性が強いために、この貴金属の粒成長 (シンタリング) を抑制できることが見出されている。

【0006】

このように、セリアは排ガス浄化触媒での使用に関して好ましい性質を有するが、この用途において必要とされる耐熱性を有さないことがある。従ってセリア及びジルコニアを固溶体化して耐熱性を高める方法が開発されている。

【0007】

例えば特許文献1では、セリアを主成分とする中心部とジルコニアを主成分とする外皮部より構成される担体に貴金属を担持させた排ガス浄化触媒が開示されている。この特許文献1の排ガス浄化触媒によれば、中心部のセリア及び中心部と外皮部との界面のセリア-ジルコニア固溶体によって OSC 能を提供し、外皮部のジルコニアによって耐熱性を提供できるとしている。

【0008】

また、触媒担体粒子としてのジルコニアの使用は従来から知られており、特にジルコニア粒子にロジウムを担持させると、アルミナ粒子にロジウムを担持させる場合と比較して、水蒸気改質によって水素を生成する能力が大きくなることが知られている (例えば特許文献2)。

【0009】

【特許文献1】 特開2003-277060号公報

【特許文献2】 特開2002-346386号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明ではセリアによるOSC能とジルコニアによる耐熱性とを良好に組み合わせしており、更にセリアの存在にも関わらず、ロジウムとジルコニアとの組み合わせの作用によって触媒としての機能が良好な排ガス浄化触媒を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の排ガス浄化触媒は、金属酸化物粒子にロジウムが担持されてなる排ガス浄化触媒であって、金属酸化物粒子がセリアを比較的多く含む中心部とジルコニアを比較的多く含む外皮部とを有し、特に中心部と外皮部とがそれぞれ複数の一次粒子からなる。

【0012】

本発明の排ガス浄化触媒によれば、セリアを比較的多く含む中心部とジルコニアを比較的多く含む外皮部とを有する金属酸化物粒子によって、中心部のセリアによるOSC能と、外皮部のジルコニアによる高耐熱性とを達成できる。また、外皮部のジルコニアとそこに担持されたロジウムとの組み合わせによって、優れた触媒作用を達成できる。

【0013】

尚、中心部と外皮部が含む金属酸化物に関して使用される表現「比較的多く含む」は、中心部と外皮部のそれぞれにおける金属の全モル数に基づくモル分率に関して使用している。従って例えば「セリアを比較的多く含む中心部」は、中心部におけるセリアを構成するセリウム(Ce)のモル分率が、外皮部におけるセリウムのモル分率よりも高いことを意味している。

【0014】

本発明の排ガス浄化触媒の1つの態様では、金属酸化物粒子中のセリウムとジルコニウムの全モル数に基づいて、セリウムのモル分率が35mol%～50mol%、特に45mol%～48mol%である。

【0015】

また本発明の排ガス浄化触媒の他の1つの態様では、金属酸化物粒子中の金属の全モル数に基づいて、セリウムとジルコニウムのモル分率が合計で少なくとも85mol%、特に少なくとも90mol%、より特に少なくとも95mol%であってよい。

【0016】

これらによれば、中心部のセリアによるOSC能と、外皮部のジルコニアによる高耐熱性とを良好に達成できる。

【0017】

また本発明の排ガス浄化触媒の他の1つの態様では、金属酸化物粒子が10 μ m未満、5 μ m未満、1 μ m未満、500nm未満、200nm未満、100nm未満、又は50nm未満の平均粒子径を有する。

【0018】

また本発明の排ガス浄化触媒の他の1つの態様では、セリアを比較的多く含む中心部に、アルカリ土類金属及び希土類からなる群より選択される少なくとも1種の元素、特にイットリウムが添加されている。

【0019】

これによれば、セリアを比較的多く含む中心部の耐熱性の向上及びOSC能の改良を達成できる。

【0020】

また本発明の排ガス浄化触媒の他の1つの態様では、ジルコニアを比較的多く含む外皮部に、アルカリ土類金属及び希土類からなる群より選択される少なくとも1種の元素、特にイットリウムが添加されている。

【0021】

これによれば、外皮部の酸素伝導性が改良され、中心部のセリアによるOSC能を良好に活用できる。またこれによれば、外皮部の耐熱性が改良される。

【0022】

本発明の排ガス浄化触媒の製造方法は、それぞれ異なる等電点を有するセリアのコロイド粒子とジルコニアのコロイド粒子とを少なくとも含有するゾルを提供し；ゾルのpHを、ジルコニアのコロイド粒子の等電点よりもセリアのコロイド粒子の等電点に近づけて、セリアのコロイド粒子を凝集させ；ゾルのpHを、セリアのコロイド粒子の等電点よりもジルコニアのコロイド粒子の等電点に近づけて、凝集したセリアのコロイド粒子の周囲に、ジルコニアのコロイド粒子を凝集させ、そして；得られた凝集物を乾燥及び焼成して、セリアを比較的多く含む中心部とジルコニアを比較的多く含む外皮部とを有する金属酸化物粒子を得；得られた金属酸化物粒子にロジウムを担持させることを含む。

【0023】

本発明の方法によれば、金属酸化物粒子にロジウムが担持されてなる排ガス浄化触媒であって、金属酸化物粒子がセリアを比較的多く含む中心部とジルコニアを比較的多く含む外皮部とを有し、中心部と外皮部とがそれぞれ複数の一次粒子からなる排ガス浄化触媒を得ることができる。

【0024】

ここで得られる金属酸化物粒子は、比較的小さい粒径、例えば10 μ m未満、5 μ m未満、1 μ m未満、500nm未満、200nm未満、100nm未満、又は50nm未満の平均粒子径を有することができる。例えば実際に原料として用いたゾルが5nm程度の平均粒子径を有する場合、本発明の方法によって合成された金属酸化物粒子の平均粒子径は50nm以下にできる。このような比較的小さい粒径は比較的薄い外皮部を伴うので、外皮部の存在にも関わらず、中心部のセリアによる良好なOSC能を利用するのに有益である。

【0025】

ここで、用語「コロイド粒子」は、液体、特に水に分散している金属酸化物又は酸素に結合した金属を有する粒子であって、分散媒を除去し、焼成することによって金属酸化物を生成するものを意味している。この「コロイド粒子」は、一般には1～1000nm、特に1～500nmの直径を有するものとして理解され、例えば100nm未満又は50nm未満の直径を有するものを入手できる。

【0026】

またここで、用語「ゾル」は、コロイド粒子を液体である分散媒に分散させてなる分散系を意味し、コロイド溶液として言及されることもある。ゾルに含まれる分散媒は、水であることが一般的であるが、必要に応じてアルコール、アセチルアセトン等の有機分散媒を含むこともできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

本発明について図1及び2を用いて説明する。ここで図1及び2は、それぞれ本発明の金属酸化物粒子の断面図である。

【0028】

この図1で示されるように、本発明の排ガス浄化触媒は、セリアを比較的多く含む中心部1と、ジルコニアを比較的多く含む外皮部2とを有し、この外皮部2にロジウム3が担持されてなる。ここで、中心部1と外皮部2は、図2で示すように、それぞれ複数の一次粒子(1a、2a)からなっているもよい。

【0029】

この金属酸化物粒子は、例えば10 μ m未満、5 μ m未満、1 μ m未満、500nm未満、200nm未満、100nm未満、又は50nm未満の平均粒子径を有することができる。

【0030】

中心部1と外皮部2との境界は必ずしも明確なものではなく、組成が徐々に変化している部分として現れていてもよい。また、中心部1と外皮部2との境界部がセリアとジルコニアとの混合物、特に固溶体であってもよい。尚、図1では外皮部2が連続であるように

示されているが、これは図 2 に示すように不連続であってもよい。

【0031】

中心部と外皮部とがそれぞれ複数の一次粒子からなっている場合、これらの一次粒子は、本発明の金属酸化物粒子をゾルから形成する場合にはそのゾル中のコロイド粒子に対応するものであり、それぞれの一次粒子の間に明確な境界を有することも有さないこともある。

【0032】

本発明の金属酸化物粒子の外皮部又は中心部は、セリウム（Ce）及びジルコニウム（Zr）以外の金属、例えばアルカリ土類金属及び希土類元素からなる群より選択される金属、特にイットリウム（Y）を含むことができる。これらのアルカリ土類金属及び希土類元素、特にイットリウムを含む金属酸化物は、ジルコニア、セリア及び／又はセリアージルコニア固溶体に優れた耐熱性を提供する傾向がある。

【0033】

本発明の排ガス浄化触媒は、それ自体を成形して用いるだけでなく、モノリス担体、例えばセラミックハニカムにコートして用いることもできる。

【0034】

本発明の排ガス浄化触媒は任意の方法で製造できるが、特に本発明の方法によって製造できる。

【0035】

以下ではこの本発明の方法の各工程について説明する。

【0036】

〔混合ゾルの提供〕

この本発明の方法では、始めに、それぞれ異なる等電点を有するセリアのコロイド粒子とジルコニアのコロイド粒子とを少なくとも含有するゾルを提供する。

【0037】

具体的なゾルとしては、金属のアルコキシド、アセチルアセトナート、酢酸塩、及び硝酸塩などを加水分解及び縮合して得られた物質を挙げることができる。またジルコニアゾル及びセリアゾルのようなゾルは、公知の材料であり、市販されているものを入手することもできる。

【0038】

一般に販売されている金属酸化物のゾルは、含有されるコロイド粒子の等電点と離れた pH を有し、それによって含有されるコロイド粒子が互いに静電的に反発して凝集を防ぐようにされている。すなわち等電点がアルカリ側にあるコロイド粒子を含有するゾルでは、ゾルを酸性にすることによって安定化している（酸性安定化ゾル）。また等電点が酸性側にあるコロイド粒子を含有するゾルでは、ゾルをアルカリ性にすることによって安定化している（アルカリ安定化ゾル）。

【0039】

ここでこのコロイド粒子の等電点は粒子を構成する酸化物のような材料自体によって限定されるものではなく、コロイド粒子の表面改質、特に有機化合物によるコロイド粒子の表面改質によって任意に設定できるものである。従って本発明の方法で用いるセリア及びジルコニアのコロイド粒子は、本発明の方法のために適切な pH を有するように任意に選択できる。従って例えば、これらのコロイド粒子の等電点の pH が、3 以上、特に 4 以上、より特に 5 以上離れているように選択できる。

【0040】

本発明の方法の実施に関して必要なコロイド粒子の等電点は、任意の方法によって得ることができるが、例えば電気泳動光散乱法で測定できる。

【0041】

本発明の方法で使用できる少なくとも 2 種類のコロイド粒子を含有するゾルは、任意の方法で得ることができるが、特に異なるゾルを混合することによって得ることができる。またこれらのコロイド粒子の混合比は、所望とされる金属酸化物粒子の性質に依存して任

意に決定できる。

【0042】

本発明の方法において、金属酸化物粒子に含ませることが好ましいアルカリ土類金属及び希土類のような元素は、コロイド粒子としてだけではなく、金属塩、例えば硝酸塩としても、ゾルに含有させることができる。

【0043】

〔第1のコロイド粒子の凝集〕

この本発明の方法では、次に、ゾルのpHを、ジルコニアのコロイド粒子の等電点よりもセリアのコロイド粒子の等電点に近づけて、セリアのコロイド粒子を凝集させる。

【0044】

上述のように、一般に販売されている金属酸化物のゾルは、含有されるコロイド粒子の等電点と離れたpHを有し、それによってコロイド粒子が互いに静電的に反発して凝集を防ぐようにされている。

【0045】

従って本発明の方法でのように、セリアのコロイド粒子とジルコニアのコロイド粒子とを含有するゾルにおいて、ゾルのpHをセリアのコロイド粒子の等電点付近まで、例えば等電点±1.0、より特に等電点±0.5の範囲内にまで変動させると、このセリアのコロイド粒子のゼータ電位が小さくなって粒子間の電氣的な反発が小さくなり、それによってセリアのコロイド粒子の凝集が促進される。ここではゾルのpHが、ジルコニアのコロイド粒子の等電点からは比較的離れているので、ジルコニアのコロイド粒子は比較的大きいゼータ電位を有し、従ってジルコニアのコロイド粒子の凝集は抑制されている。

【0046】

尚、コロイド粒子を凝集させるときに、凝集させようとするコロイド粒子の等電点を通過するようにゾルのpHを変動させると、ゾルのpHがこの等電点を通過するときこのコロイド粒子のゼータ電位がゼロになり、従ってこのコロイド粒子の凝集をより確実に行うことができる。

【0047】

ゾルのpHの調節は、任意の酸又はアルカリを添加することによって行うことができる。例えば、酸としては氫酸、例えば硝酸、塩酸等を用いることができ、アルカリとしては、アンモニア水、水酸化ナトリウム等を用いることができる。またゾルのpHの調節は、単に複数種のゾルを混合することによって達成することもできる。

【0048】

このゾルのpHの調節は、pHメーターでゾルのpHを測定しながら、酸又はアルカリをゾルに添加して達成できる。またこれは、予めサンプリングしたゾルを用いてpH調節に必要な酸又はアルカリの量を測定し、それに基づいてゾル全体のために必要とされる酸又はアルカリの量を決定し、ゾル全体に添加することによっても達成できる。

【0049】

〔第2のコロイド粒子の凝集〕

この本発明の方法では、また次に、ゾルのpHを、セリアのコロイド粒子の等電点よりもジルコニアのコロイド粒子の等電点に近づけて、凝集したセリアのコロイド粒子の周囲に、ジルコニアのコロイド粒子を凝集させる。

【0050】

このように、凝集したセリアのコロイド粒子を含有するゾルのpHを、ジルコニアのコロイド粒子の等電点付近まで変動させると、今度はジルコニアのコロイド粒子のゼータ電位が小さくなって粒子間の電氣的な反発が小さくなり、それによってジルコニアのコロイド粒子の凝集が促進される。ここではゾルのpHが、セリアのコロイド粒子の等電点からは比較的離れているので、セリアのコロイド粒子の凝集が抑制されて、セリアのコロイド粒子の周囲にジルコニアのコロイド粒子が堆積する。

【0051】

尚、ゾルのpHの調節については上記セリアの凝集の場合と同様である。

【0052】

〔凝集物の乾燥及び焼成〕

このようにして得られる凝集体を乾燥及び焼成することによって、セリアを比較的多く含む中心部とジルコニアを比較的多く含む外皮部とを有し、且つ中心部と外皮部とがそれぞれ複数の一次粒子からなる金属酸化物粒子を得ることができる。

【0053】

ゾルからの分散媒の除去及び乾燥は、任意の方法及び任意の温度で行うことができる。これは例えば、ゾルを120℃のオーブンに入れて達成できる。このようにしてゾルから分散媒を除去及び乾燥して得られた原料を焼成して、金属酸化物粒子を得ることができる。この焼成は、金属酸化物合成において一般的に用いられる温度、例えば500～1100℃の温度で行うことができる。

【0054】

〔ロジウムの担持〕

この本発明の方法では、最後に、得られた金属酸化物粒子にロジウムを担持させる。

【0055】

金属酸化物粒子へのロジウムの担持は、公知の方法を任意に使用して行うことができる。これは、ロジウムの塩及び／又は錯塩を含有する溶液、例えば硝酸ロジウム水溶液を吸水担持し、乾燥及び焼成して行うことができる。金属酸化物粒子へのロジウムの担持量は、金属酸化物粒子に対して0.01～5質量%、特に0.1～2質量%であってよい。

【0056】

以下、本発明を実施例に基づき更に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例】

【0057】

以下の実験におけるゾルのpHの測定は、pHメーターを使用し、pHメーター電極をゾルに直接に浸漬して行った。

【0058】

〔実施例1〕

この実施例では、中心部がセリアを比較的多く含み、且つ外皮部がジルコニアを比較的多く含む金属酸化物粒子(CeO_2 ： ZrO_2 ： Y_2O_3 =45：52：3（モル比））を得て、これにロジウムを担持する。

【0059】

アルカリ安定化セリアゾル（等電点pH3.5）、酸性安定化ジルコニアゾル（等電点pH8.5）、イットリアゾルを上記モル比になるように混合し、それによって混合ゾルを酸性にしてセリアを凝集させた。その後、攪拌を行いながら、5Mのアンモニア（ NH_3 ）水溶液を滴下してpHを11にし、ジルコニアを凝集させた。この溶液を120℃で24時間にわたって乾燥し、得られた乾燥物を700℃で5時間にわたって焼成して、金属酸化物粒子を得た。

【0060】

このようにして得た金属酸化物粒子を、重量にして6倍の蒸留水に分散させ、ロジウムが金属酸化物粒子に対して0.5重量%となるようにして、硝酸ジルコニウム溶液を添加し、1時間にわたって攪拌した。更に120℃で水分を乾燥し、500℃で2時間にわたって焼成した。得られた触媒を1mm角のペレット状に成形して性能評価に用いた。

【0061】

〔実施例2〕

この実施例では、金属酸化物粒子の成分のモル比を CeO_2 ： ZrO_2 ： Y_2O_3 =48：49：3としたことを除いて、実施例1と同様にして触媒を得た。

【0062】

〔実施例3〕

この実施例では、金属酸化物粒子の成分のモル比を CeO_2 ： ZrO_2 ： Y_2O_3 =25：

7 2 : 3 としたことを除いて、実施例 1 と同様にして触媒を得た。

【 0 0 6 3 】

〔実施例 4〕

この実施例では、金属酸化物粒子の成分のモル比を $CeO_2 : ZrO_2 : Y_2O_3 = 50 : 47 : 3$ としたことを除いて、実施例 1 と同様にして触媒を得た。

【 0 0 6 4 】

〔実施例 5〕

この実施例では、金属酸化物粒子の成分のモル比を $CeO_2 : ZrO_2 : Y_2O_3 = 55 : 42 : 3$ としたことを除いて、実施例 1 と同様にして触媒を得た。

【 0 0 6 5 】

〔実施例 6〕

この実施例では、金属酸化物粒子の成分のモル比を $CeO_2 : ZrO_2 : Y_2O_3 = 75 : 22 : 3$ としたことを除いて、実施例 1 と同様にして触媒を得た。

【 0 0 6 6 】

〔比較例 1〕

この比較例では、金属酸化物粒子としてジルコニア粒子を使用したことを除いて、実施例 1 と同様にして触媒を得た。

【 0 0 6 7 】

〔比較例 2〕

この比較例では、金属酸化物粒子としてセリア粒子を使用したことを除いて、実施例 1 と同様にして触媒を得た。

【 0 0 6 8 】

〔比較例 3〕

この比較例では、実施例 1 と同じ金属酸化物粒子 ($CeO_2 : ZrO_2 : Y_2O_3 = 45 : 52 : 3$ (モル比)) を得て、これに白金を担持する。

【 0 0 6 9 】

実施例 1 と同様にして得た金属酸化物粒子を、重量にして 6 倍の蒸留水に分散させ、白金が金属酸化物粒子に対して 0.5 重量% となるようにして、ジニトロジアンミン白金溶液を添加し、1 時間にわたって攪拌した。更に 120℃ で水分を乾燥し、500℃ で 2 時間にわたって焼成した。得られた触媒を 1 mm 角のペレット状に成形して性能評価に用いた。

【 0 0 7 0 】

〔触媒性能評価〕

表 1 の組成のリッチガス及びリーンガスを 1 分毎に切り替えて、1,000℃ で 5 時間にわたって耐久を行った。耐久を行った触媒に対し、表 1 の組成のリッチガス及びリーンガスを 1 Hz で切り替えながらこれらのガスを昇温させて、HC (炭化水素) の浄化率が 50% になる温度 (HC-T50) を調べた。また CO (2%) と O₂ (1%) とを 1 分間隔で切り替えて、CO を流通させているときの CO₂ 発生量から OSC 能 (酸素貯蔵能力) (O₂ mmol / 担体 - g) を算出した。比表面積 (SSA) を、BET 一点法を用いて測定した。得られた結果を表 2 及び図 3 ~ 5 に示している。

【 0 0 7 1 】

【表 1】

表 1 : ガス組成

	N ₂ (%)	CO ₂ (%)	NO (ppm)	CO (%)	C ₃ H ₆ (ppmC)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)
リッチガス	バランス	10	2200	2.80	2500	0.27	0.77	10
リーンガス	バランス	10	2200	0.81	2500	0	1.7	10

【0072】

【表 2】

表 2 : 結果

	CeO ₂ 量 (mol%)	貴金属	SSA (m ² /g)	HC-T50 (°C)	OSC*
実施例 1	45	Rh (0.5wt%)	26	273	0.32
実施例 2	48	〃	24	275	0.32
実施例 3	25	〃	27	283	0.02
実施例 4	50	〃	24	301	0.28
実施例 5	55	〃	24	304	0.28
実施例 6	75	〃	12	348	0.06
比較例 1	0	〃	28	281	0.00
比較例 2	100	〃	9	354	0.05
比較例 3	45	Pt (0.5wt%)	26	350	0.30

* OSC 単位 : O₂ mmol / 担体 - g

【0073】

表 2 と図 3 及び 4 から明らかなように、実施例 1 ～ 6 の触媒は、OSC 能を提供しつつ、比較的大きい表面積を維持している。これら実施例 1 ～ 6 の中では、それぞれセリア含有率が 45 mol % 及び 48 mol % の実施例 1 及び 2 が、大きい OSC 能と大きい表面積とを組み合わせしており、それによって特に低い HC-T50 温度、すなわち優れた低温触媒活性を示している（図 5）。

【0074】

上述のように比較例 3（図 3 ～ 5 においては白丸で示す）は、実施例 1 ～ 6 の中で最も良好な HC-T50 温度を示す実施例 1 と同じ金属酸化物粒子に、白金を担持させた排ガス浄化触媒である。本発明の実施例 1 ～ 6 はいずれも、この比較例 3 よりも低い HC-T50 温度を示している。これは、セリアを比較的多く含む中心部とジルコニアを比較的多く含む外皮部とを有する金属酸化物粒子にロジウムを担持させることが非常に有益であることを示している。

【図面の簡単な説明】

【0075】

【図 1】 本発明の金属酸化物粒子の 1 つの態様を表す断面図である。

【図 2】 本発明の他の態様の金属酸化物粒子を表す断面図である。

【図 3】 実施例及び比較例の触媒の CeO_2 含有量と担体の OSC 能の関係を示す図である。

【図 4】 実施例及び比較例の触媒の CeO_2 含有量と担体の比表面積の関係を示す図である。

【図 5】 実施例及び比較例の触媒の CeO_2 含有量と HC-T50 温度との関係を示す図である。

【符号の説明】

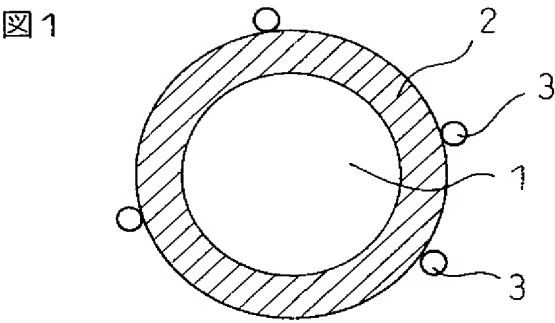
【 0 0 7 6 】

1 … 中心部

1 a … 中心部を構成する 1 次粒子

2 … 外皮部

2 a … 外皮部を構成する 1 次粒子



【図 2】

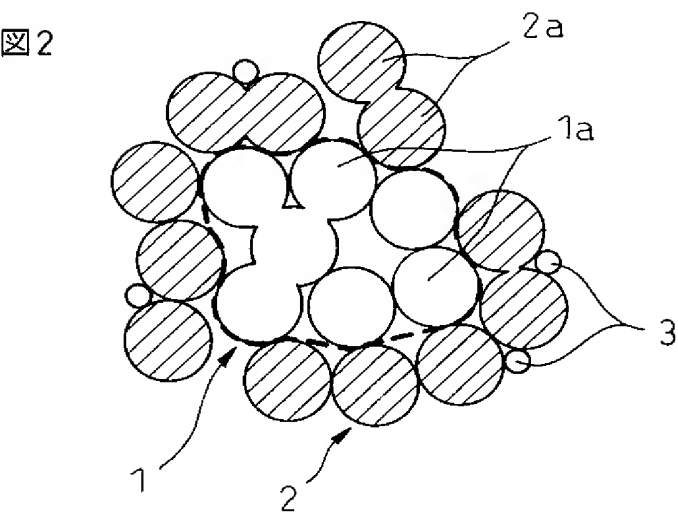


図3

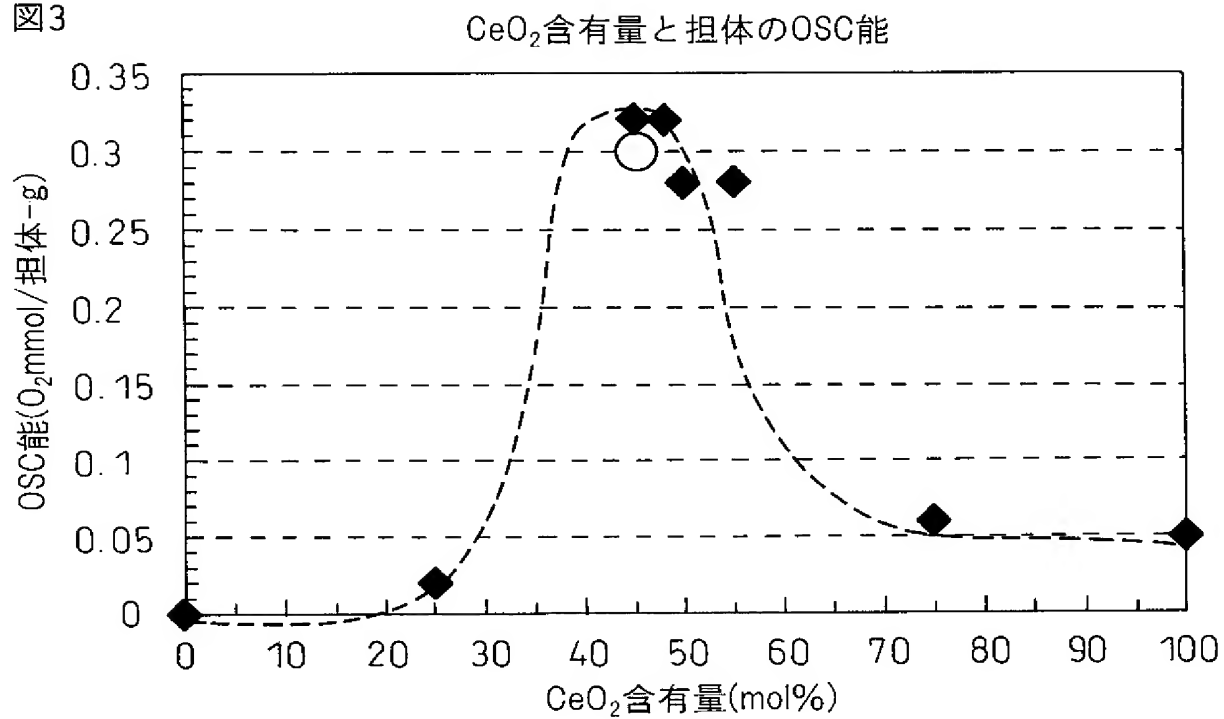


図4

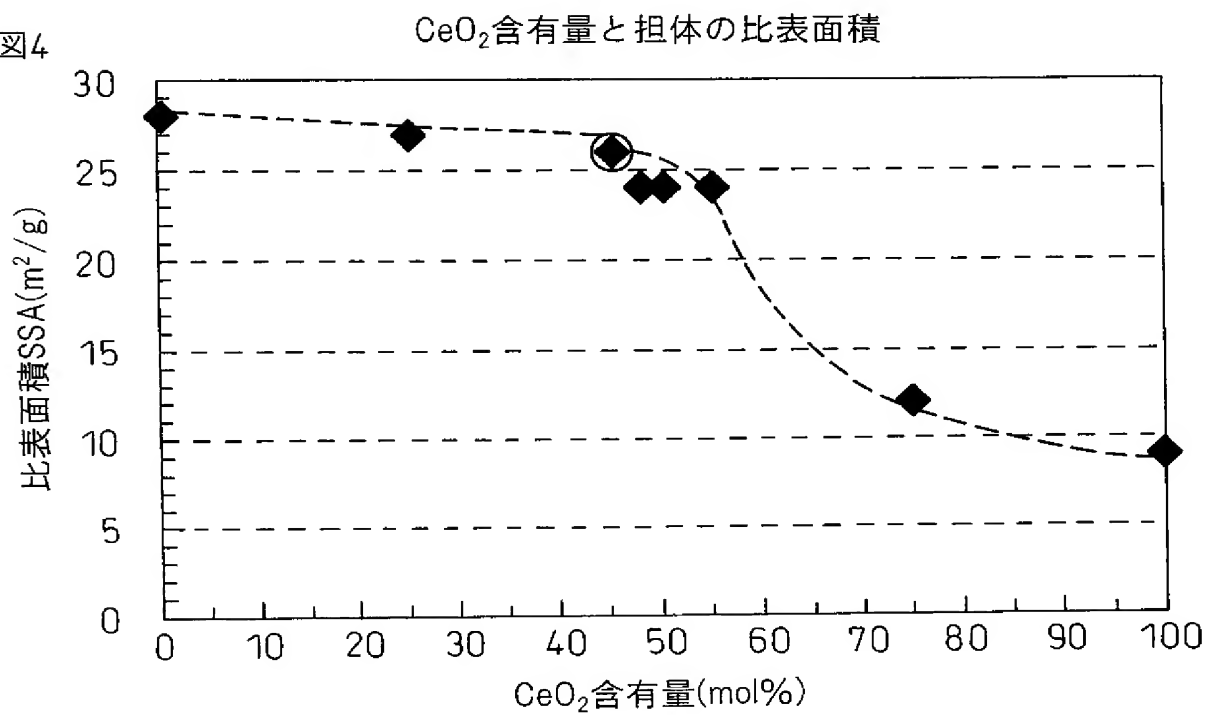
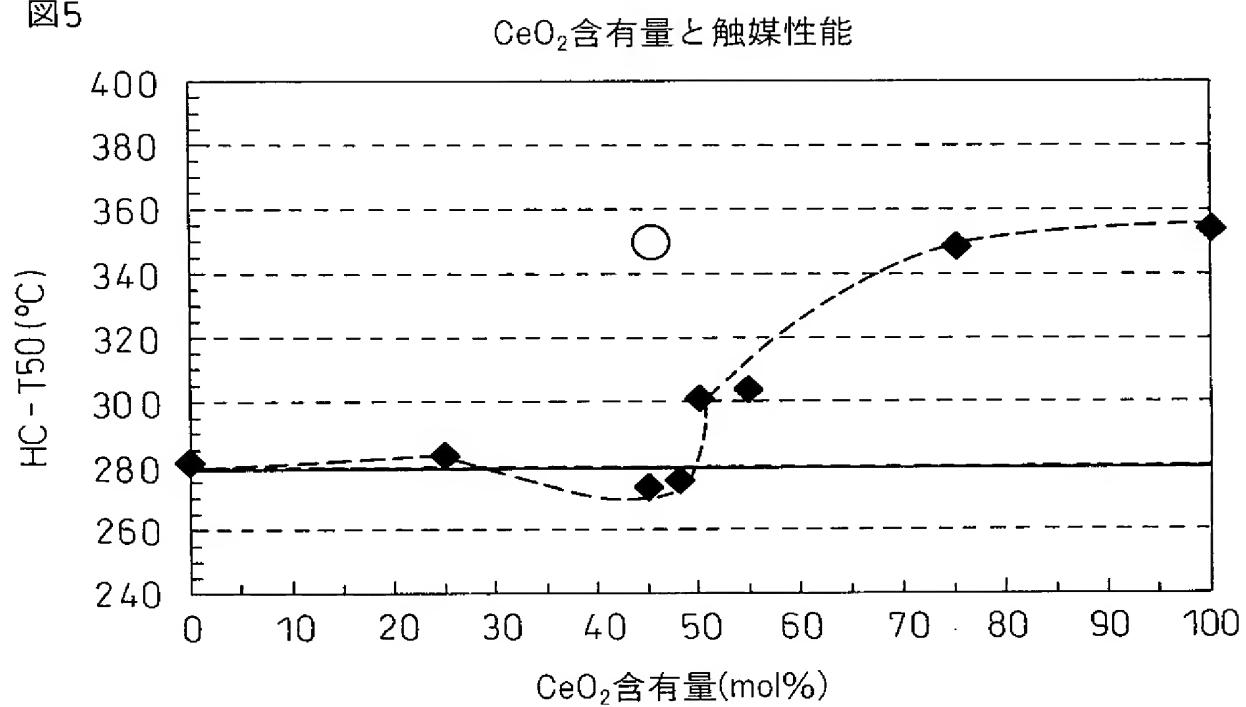


図5



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 排ガス浄化触媒及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 金属酸化物粒子にロジウム3が担持されてなる排ガス浄化触媒であって、金属酸化物粒子がセリアを比較的多く含む中心部1とジルコニアを比較的多く含む外皮部2とからなる排ガス浄化触媒及びその製造方法とする。

【選択図】 図1

出願人履歴

0 0 0 0 0 3 2 0 7

19900827

新規登録

5 0 1 3 2 4 7 8 6

愛知県豊田市トヨタ町1番地

トヨタ自動車株式会社